

三维泡沫石墨烯基生物传感器的研究进展

常靖,岳红彦*,张虹,高鑫,林轩宇

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院,黑龙江哈尔滨150040)

摘要:化学气相沉积方法制备的三维泡沫石墨烯是一种具有低密度、高孔隙率的三维网状连通的多孔碳材料。由于具有高的导电性、大的比表面积和生物兼容性,使其成为生物传感器电极的理想材料。综述了化学气相沉积法制备的石墨烯在生物传感器中的应用,并对其在生物传感器中的发展前景进行了展望。

关键词:石墨烯;三维泡沫石墨烯;化学气相沉积法;生物传感器

中图分类号: TB32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)07-0007-03

Progress of three-dimensional graphene foam in biosensors

CHANG Jing, YUE Hong-yan*, ZHANG Hong, GAO Xin, LIN Xuan-yu

(School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: Three-dimensional (3D) graphene foam prepared by chemical vapor deposition is a 3D cross-linked net-like porous carbon material with low density, high porosity and large surface area. The 3D graphene foam has excellent electrical conductivity, large surface area and biological compatibility, which can acts as an ideal electrode material for biosensor. The application of 3D graphene foam in biosensors is reviewed. The development trends of graphene foam in the future are also discussed.

Key words: graphene; 3D graphene foam; chemical vapor deposition; biosensor

石墨烯是由 sp^2 杂化的碳原子构成的二维蜂窝状材料,是构建其他维度碳材料的基本单元^[1-2]。由于石墨烯具有大的比表面积,高的导电性,良好的力学性能、光学性能和热学性能,石墨烯在电化学领域中显示出惊人的应用前景,引起了各国科研人员和机构的广泛关注和研究^[3-5]。

目前,石墨烯的制备方法主要有机械剥离法^[6]、氧化石墨-还原法^[7]和化学气相沉积法(CVD)^[8]等。机械剥离法制备的石墨烯虽然可通过较简单的方法制备出高质量的石墨烯,但是不利于得到独立的单层石墨烯片,产率较低,不适合于工业化生产。氧化石墨-还原法由于成本低廉且产量大而受到许多研究者的青睐,但此法生产出的石墨烯内部含有大量缺陷,片层边缘残留大量化学集团,使其导电性能大大降低^[9]。化学气相沉积(CVD)法制备石墨烯是将金属基底放入高温可分解的甲烷气氛中,通过高温退火使碳原子沉积在金属表面形成石墨烯^[10]。用CVD法可制备大尺寸的石墨烯薄膜,纯度与机械剥离法相近,且具有高的电导性,可以满足规模化制备高质量、大面积石墨烯的要求^[11]。

CVD法制备石墨烯常用的金属基底为金属铜

和金属镍。金属铜基底生长的石墨烯大多为单层石墨烯;金属镍基底生长的石墨烯为少层或者多层。单层石墨烯用于生物传感器时,由于比表面积有限,使其应用受到限制。

2010年,Chen等^[12]采用化学气相沉积法,以泡沫镍为模板,甲烷为碳源,氢气和氩气为保护气,HCl或者FeCl₃为刻蚀剂,成功制备了结构独特、导电性能良好的三维网状连通的多孔泡沫石墨烯。泡沫石墨烯中石墨烯以无缝连接的方式构成一个全连通的整体,具有优异的电荷传导能力、高的比表面积、大的孔隙率以及优良的机械性能。与平面二维结构的石墨烯相比,三维泡沫石墨烯具有更大的比表面积、更高的孔隙率,对生物分子的吸附能力更好,表现出更好的导电性能和生物分子的传输能力,为生物传感器材料的应用提供了一个新的方向。

1 对生物小分子的检测

Dong等^[13]采用化学气相沉积法,以泡沫镍为模板,乙醇为碳源,氢气和氩气为保护气,3 mol/L的HCl作为镍的刻蚀剂,成功制备了三维多孔泡沫石墨烯,所制得的石墨烯具有超高的比表面积和导

收稿日期:2015-01-08

基金项目:国家自然科学基金项目(51201052);哈尔滨理工大学青年拔尖创新人才培养计划项目(201306)

作者简介:常靖(1989-),女,硕士生;岳红彦(1978-),男,教授,主要从事金属材料、纳米材料、生物传感器等方面的研究,0451-86392258,hyue@hrbust.edu.cn。

电性能。随后,将制得的样品制成电极,在尿酸(UA)的干扰下对多巴胺(DA)进行检测,DA的氧化峰可以从UA的干扰物中清楚辨别,表现出高的灵敏度[$619.6 \mu\text{A}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^2)$]和较低检测限(信噪比为56时,检测限为 25 nmol/L),并且具有较高的线性检测范围,可达 $\sim 25 \mu\text{mol/L}$ 。

Dong等^[14]采用两步化学气相沉积法成功合成了三维泡沫石墨烯-碳纳米管复合材料,以泡沫镍为模板,乙醇为碳源通过化学气相沉积法合成三维的石墨烯/泡沫镍材料,然后将其浸入含有7%聚乙二醇的 0.1 mmol/L 的 NiCl_2 溶液中3 min后取出自然干燥;再次将其置于真空管式炉中,以乙醇为碳源, 750°C 保温40 min后,用 3 mol/L 的HCl溶液去除镍,得到三维泡沫石墨烯-碳纳米管复合材料,并将其制成三维泡沫石墨烯-碳纳米管电极对DA进行检测。实验结果表明,该材料检测DA时具有高的灵敏度[$\sim 470.7 \text{ mA}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^2)$]和低的检测限(信噪比约为9.2时,检测限为 20 nmol/L)。

Huang等^[15]采用化学气相沉积法,以甲烷为碳源,泡沫镍为模板,成功制备了三维多孔泡沫石墨烯,为防止去除镍后泡沫的三维结构塌陷,滴加聚甲基丙烯酸甲酯溶液以保护,之后再用热的丙酮溶液洗去聚甲基丙烯酸甲酯。将制得的石墨烯转移到ITO导电玻璃上,制成生物传感器的电极,在抗坏血酸(AA)的干扰下检测DA。实验结果表明,在抗坏血酸的干扰下,该电极可以准确地检测DA,线性范围最高为 $10 \mu\text{mol/L}$,检测限为 2.0 nmol/L 。

Dong等^[16]采用化学气相沉积法,以泡沫镍为模板,乙醇为碳源合成了三维泡沫石墨烯。通过水热合成法使氧化锌纳米花落在三维泡沫石墨烯上,制备成三维泡沫石墨烯/纳米花电极。将该电极用于对DA的检测,发现其检测限低至 10.0 nmol/L 。

Yue等^[17]采用化学气相沉积法,以甲烷为碳

源,泡沫镍为模板,制备了三维泡沫石墨烯。将三维泡沫石墨烯转移到ITO玻璃上,再将ITO玻璃浸入到氧化锌溶液中,通过水热法使氧化锌纳米阵列垂直生长在三维泡沫石墨烯上,制成三维泡沫石墨烯/氧化锌纳米阵列电极。将该电极用于检测AA、DA和UA。由于该电极独特的结构,为生物分子和电子的传输提供了一个便利的通道。电化学测试表明,该三维泡沫石墨烯/氧化锌纳米阵列电极对UA和DA的检测限低至 1 nmol/L ;同时将该电极进一步应用到帕金森患者的血清检验,发现帕金森患者中的UA含量要比正常人低25%,这个结果暗示了UA可以作为帕金森患者的一个生物标志物。

Xiao等^[18]通过干涉光刻技术以介孔硅为模板,多孔碳基板为支架,通过涂层包覆等技术使碳基板与介孔硅结合成三维多孔的碳基板,再通过化学溅射技术使金属镍喷溅到三维多孔碳基板上, 750°C 退火到室温得到三维石墨烯和金属镍的混合物,最后再用 3 mol/L 的 FeCl_3 或 3 mol/L 的HCl刻蚀金属镍,得到三维多孔状的石墨烯。将该材料用于DA、AA和UA3种生物分子进行检测。结果表明,该材料可以准确地、互不干扰检测出每种物质,每种分析物的检测限低至 5 nmol 。由于三维的介孔结构对生物分子和电子的传输能力更强,使得导电性能增强,为电化学传感器的应用提供了一个广阔的平台。

Li等^[19]以沸石-镍-MCM-22为催化剂和模板合成了介孔泡沫石墨烯(MGF),再用氧化还原方法合成了石墨烯微片(GS),通过提纯的方法得到多壁碳纳米管(MWNT),再通过超声分散的方法使制得的MGF和MWNT结合,得到MWNT/MGF复合材料,最后将其转移到裸玻碳电极上成功地制成修饰电极,同时对AA、DA、UA和色氨酸(TRP)进行检测。和MGF、碳纳米管(CNT)或CNT/GS修饰的电极相比,MWNT/MGF修饰的电极对AA、DA、UA和

(上接第6页)

- [15] 韩军花,杨月欣,冯妹元,等. 中国常见植物食物中植物甾醇的含量和居民摄入量初估[J]. 卫生研究,2007,36(3):301-305.
- [16] 盛漪,华伟,谷文英. 植物甾醇资源在食品原料中分布[J]. 粮食与油脂,2002,(5):40-41.
- [17] 陈允正,杨校生,格日乐图,等. 中国主要油料作物及食用植物油产业变动特征[J]. 山西农业科学,2011,39(3):197-201,209.
- [18] 程广燕,王东阳. 当前国内植物油产业格局、趋势及对策分析[J]. 农业展望,2011,(1):39-42.

- [19] Jennifer. 2013年12月中国精制食用植物油产量分析[J]. 中国油料市场周报,2013:12.
- [20] 周振亚,李建平,等. 中国植物油产业发展现状、问题及对策研究[J]. 中国农学通报,2011,27(32):92-97.
- [21] 金俊,张俊辉,金青哲,等. 植物油中甾醇含量、存在形式及其在掺伪检验中的作用[J]. 中国粮油学报,2013,28(6):118-121.
- [22] 王兴国,金青哲,韩翠萍. 油脂化学[M]. 北京:科技出版社,2012:127-135.
- [23] 杨顺楷,杨亚力,吴中柳,等. 微生物发酵降解植物甾醇侧链生产17-酮甾体研究进展[J]. 生物加工过程,2010,8(5):69-77. ■

TRP 具有较高的电催化性能、选择性和灵敏度,对这些生物分子的检测限分别为 18.28、0.06、0.93、0.87 $\mu\text{mol/L}$,此外该电极还显示出优异的稳定性和重复性。

Xi 等^[20]采用化学气相沉积法以泡沫镍为模板,通过刻蚀剂除去镍得到三维多孔状泡沫石墨烯,再将制得的三维泡沫石墨烯固定在载玻片上,之后将聚合多巴胺(pDA)涂覆在三维泡沫石墨烯的表面后浸泡在硫堇(TH)溶液中,最后用大量去离子水冲洗未被吸收的 TH 溶液,得到三维泡沫石墨烯/pDA/TH 复合材料的电极,此种电极常温下可以在 pH 6.0 的 0.05 mol/L 的 PBS 缓冲液中保存。使用上述电极对过氧化氢溶液进行检测,在 0.4 ~ 660 $\mu\text{mol/L}$ 较宽的线性响应范围内,表现出高的灵敏度 [169.7 $\mu\text{A}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m})$] 和低的检测限 (80 nmol/L)。此电极可以应用在兴奋剂检测中,通过肝细胞释放过氧化氢进行检测。

Ma 等^[21]采用化学气相沉积法,以泡沫镍为模板,氢气和氩气为保护气,甲烷为碳源,3 mol/L 的 HCl 中刻蚀去除镍,得到三维多孔状的石墨烯。最后,通过种子液的配置,使铜纳米粒子通过电化学沉积的方法附着在三维泡沫石墨烯的表面,得到三维泡沫石墨烯/氧化铜纳米花(GF/CuO)的复合材料。再以电化学沉积的方法将 GF/CuO 转移到玻碳电极上,制成生物传感器的电极对 AA 进行检测,结果表明,氧化铜纳米化进一步增加了三维泡沫石墨烯对生物分子的活性表面积和催化 AA 的氧化还原能力,更有利于电流和生物活性物质的传输,对 AA 具有超高的灵敏度,为 2.06 mA/(mmol·L⁻¹·cm²)。

2 对生物大分子的检测

Wang 等^[22]以沸石-镍-MCM-22 作为催化剂和模板合成了介孔泡沫石墨烯,然后将其和葡萄糖酶溶解在质量分数 0.2% 的全氟磺酸-乙醇溶液中,再滴加到干净的裸玻碳电极上制成葡萄糖生物传感器的电极。通过实验测试结果表明,该电极电子快速迁移速率为 4.8 s⁻¹;生物传感器表现出较宽的线性响应,其范围为 1.0 ~ 12 mmol/L,在此范围内的检测限为 0.25 mmol/L,灵敏度为 2.87 $\mu\text{A}/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^2)$ 。除此之外,经过长期和反复试验表明,该传感器在电化学和血糖检测方面具有稳定的性能。

Dong 等^[23]采用化学气相沉积法,以泡沫镍为模板,以乙醇为碳源,氢气和氩气为保护气,3 mol/L 的 HCl 为刻蚀剂以除去镍,得到三维泡沫石墨烯。

然后通过水热法,将上述样品放入 120℃ 含有氧化钴种子液的水热反应釜中 16 h 后取出冷却至室温,用去离子水清洗并干燥;最后将得到的样品在 450℃ 条件下热处理 2 h,得到石墨烯/Co₃O₄ 复合材料。将该材料用于检测葡萄糖,结果表明,该材料对葡萄糖具有超高的灵敏度(3.39 mA·mmol⁻¹·cm⁻²)和低的检测限(在信噪比为 8.5 时,检测限为 25 nmol/L)。

3 结语

主要综述了化学气相沉积方法制备的三维多孔网状结构的泡沫石墨烯在生物传感器上的应用。由于该电材料具有大的比表面积、高的电导率和良好的机械性能,并具有很好的生物相容性,作为生物传感器电极材料在检测生物小分子和大分子方面表现出明显的优越性。随着三维泡沫石墨烯越来越多的特性为人们所发掘,可以预见三维泡沫石墨烯对其他生物分子在检测方面的应用也将越来越广阔。

参考文献

- [1] Science N S. Breakthrough of the year: The runners-Up [J]. Science, 2009, 326 (5960): 1600 - 1607.
- [2] 杨全红,吕伟,杨永岗. 自由态二维碳原子晶体-单层石墨烯 [J]. 新型炭材料, 2008, 23 (2): 97 - 102.
- [3] Lee C G, Wei X D, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. Science, 2008, 321 (5887): 385 - 388.
- [4] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. Nano Letters, 2008, 8 (3): 902 - 907.
- [5] Seol J H, Jo I, Moore A L. Two-dimensional phonon transport in supported graphene [J]. Science, 2010, 328 (5975): 213 - 216.
- [6] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes [J]. Nature, 2009, 457 (7230): 706 - 710.
- [7] Lee Y, Bae S, Jang H, et al. Wafer-scale synthesis and transfer of graphene films [J]. Nano Lett, 2010, 10 (2): 490 - 493.
- [8] Reina A, Jia X, Ho J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition [J]. Nano Lett, 2009, 9 (1): 30 - 35.
- [9] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes [J]. Nature, 2009, 457 (7230): 706 - 710.
- [10] Sikes K J, Jiang Z. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene [J]. Solid State Communications, 2008, 146 (10): 351 - 355.

质量浓度和 pH 分别为 20 mg/L 和 7~8 时,超声波/ Fe^0 协同处理苯胺的效果较好。其中,当 pH 取 7 时,经 1.5 h 反应,废水中苯胺去除率大于 90%。研究还表明,超声波和 Fe^0 对苯胺的降解具有协同作用,其降解过程符合一级反应动力学反应,且苯胺降解过程发生开环反应。Zou 等^[6] 研究发现,在超声波/ Fe^0 体系加入过硫酸盐会显著提高其降解磺胺嘧啶(SD)的速率,并指出过硫酸盐会加速 Fe^0 点蚀和自由基反应,降解过程中 SD 杂环发生开环,反应体系主要通过其产生的硫酸盐自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)和 $\cdot\text{OH}$ 来降解 SD。

2 超声波/光催化联用技术处理水中有机污染物

2.1 降解机理

超声波和光催化技术都适合难降解有机废水处理,且都属于环境友好型技术,受到研究者广泛关注。超声波与光催化对有机物降解的协同作用已得到研究证实^[7-8],这使超声波与光催化技术的联用成为可能。 TiO_2 具有光稳定好、价格低廉、无毒等特点,常被用作光催化剂,光电效应产生的空穴(h^+)氧化吸附在 TiO_2 表面的 H_2O 或者 OH^- 生成

$\cdot\text{OH}$,再通过 $\cdot\text{OH}$ 氧化有机物, h^+ 也可直接氧化吸附在 TiO_2 表面的有机物^[9]。超声波清洗 TiO_2 表面,增加反应有效面积,强化底物传质,提高光催化反应活性。 TiO_2 可提供大量气化核,降低超声空化阈值,增加空化作用。超声波空化则会产生局部高温高压,产生 $\cdot\text{OH}$ 并引发有机物裂解, $\cdot\text{OH}$ 又参与到有机物的氧化分解过程^[8,10-11]。通过上述这些过程,超声波/光催化联用显著提高有机物降解速率。

2.2 降解效果

Torres 等^[10] 对比研究了超声波、光催化和超声波/光催化协同技术降解双酚 A(BPA)的性能及机理。研究发现,超声波和光催化功能互补,高频超声波能较好去除目标污染物,而光催化能更有效地实现有机物矿化。结果表明,超声频率和功率为 300 kHz 和 80 W、 TiO_2 投加量为 50 mg/L、反应时间为 4 h 时,单独使用高频超声波或单独使用光催化,溶解性有机碳(DOC)去除率仅有 6%、12%,而将这 2 种高级氧化工艺联用,DOC 去除率可高达 62%。张凌等^[8] 以对甲基苯磺酸(4-TSA)水溶液为研究对象,进行了超声波、光催化单独处理以及超声波与光催化联合处理的研究,探讨了超声作用参数、溶液初

(上接第 9 页)

- [11] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene[J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 201-204.
- [12] Chen X Z, Ren W C, Gao L B, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition[J]. *Nature Materials*, 2011, 10: 424-428.
- [13] Dong X C, Wang X W, Wang L H, et al. 3D Graphene foam as a monolithic and macroporous carbon electrode for electrochemical sensing[J]. *Am Chem Soc*, 2012, 4: 3129-3133.
- [14] Dong X C, Ma Y W, Zhu G Y, et al. Synthesis of graphene-carbon nanotube hybrid foam and its use as a novel three-dimensional electrode for electrochemical sensing[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 17044-17048.
- [15] Huang S, Yue H Y, Zhou J, et al. Highly selective and sensitive determination of dopamine in the presence of ascorbic acid using a 3D graphene foam electrode[J]. *Electroanalysis*, 2013, 25: 1-7.
- [16] Dong X C, Cao Y F, Wang J, et al. Hybrid structure of zinc oxide nanorods and three dimensional graphene foam for supercapacitor and electrochemical sensor applications[J]. *RSC Adv*, 2012, 2: 4364-4369.
- [17] Yue H Y, Huang S, Chang J, et al. ZnO nanowire arrays on 3D hierarchical graphene foam; Biomarker detection of parkinson's disease

[J]. *American Chemical Society*, 2014, 8: 1639-1646.

- [18] Xiao X Y, Miller P R, Narayan R J, et al. Simultaneous detection of dopamine, ascorbic acid and uric acid at lithographically-defined 3D graphene electrodes[J]. *Electroanalysis*, 2014, 26: 25-56.
- [19] Li H X, Wang Y, Ye D X, et al. An electrochemical sensor for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and tryptophan based on MWNTs bridged mesocellular graphene foam nanocomposite[J]. *Talanta*, 2014, 127: 255-261.
- [20] Xi F N, Zhao D J, Wang X W, et al. Non-enzymatic detection of hydrogen peroxide using a functionalized three-dimensional graphene electrode[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 26: 81-84.
- [21] Ma Y, Zhao M G, Cai B, et al. 3D graphene foams decorated by CuO nanoflowers for ultrasensitive ascorbic acid detection[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 59: 384-388.
- [22] Wang Y, Li H X, Kong J L. Facile preparation of mesocellular graphene foam for direct glucose oxidase electrochemistry and sensitive glucose sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 193: 708-714.
- [23] Dong X C, Xu H, Wang X W, et al. 3D Graphene-cobalt oxide electrode for high-performance supercapacitor and enzymeless glucose detection[J]. *American Chemical Society*, 2012, 6: 3206-3213. ■